

## INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C. 20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 March 2000 (06.03.00)	
International application No. PCT/EP99/04580	Applicant's or agent's file reference t 3391 PCT
International filing date (day/month/year) 02 July 1999 (02.07.99)	Priority date (day/month/year) 10 July 1998 (10.07.98)
Applicant URBATH, Hartmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 26 January 2000 (26.01.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Nestor Santesso  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 3391 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 04580</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/07/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>10/07/1998</b>
Anmelder  <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J193/04 C08L93/04 C09J191/06 C08L91/06 C09J125/14  
C09J131/04 C09J133/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 31 849 A (HENKEL KGAA) 7. März 1996 (1996-03-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 56 -Seite 3, Zeile 32 Beispiel E Seite 3, Zeile 33-44 ---	1-12
A	WO 97 40117 A (UZIN UTZ AKTIENGESellschaft ;KRIEGER ROLAND (DE)) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) Ansprüche ---	
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 221 461 A (BASF AG) 13. Mai 1987 (1987-05-13) Spalte 2, Zeile 4 -Spalte 4, Zeile 4 ----	
A	US 4 654 388 A (LOFGREN PER-ERIK) 31. März 1987 (1987-03-31) Spalte 2, Zeile 25 -Spalte 3, Zeile 5 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04580

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19531849 A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
		CA 2229216 A	27-02-1997
		WO 9707173 A	27-02-1997
		EP 0843710 A	27-05-1998
		AT 180820 T	15-06-1999
		AU 688382 B	12-03-1998
		AU 7813294 A	08-05-1995
		CA 2174502 A	27-04-1995
		CA 2198773 A	07-03-1996
		CN 1133606 A	16-10-1996
		CZ 9601134 A	17-07-1996
		DE 59506114 D	08-07-1999
		WO 9511284 A	27-04-1995
		WO 9606897 A	07-03-1996
		EP 0724613 A	07-08-1996
		EP 0778870 A	18-06-1997
		EP 0897965 A	24-02-1999
		HU 74048 A	28-10-1996
		JP 10505373 T	26-05-1998
		JP 9504045 T	22-04-1997
		PL 314104 A	19-08-1996
		SK 25796 A	09-07-1997
WO 9740117 A	30-10-1997	AT 182170 T	15-07-1999
		CZ 9704094 A	15-07-1998
		DE 19716876 A	06-11-1997
		DE 59700256 D	19-08-1999
		EP 0832165 A	01-04-1998
		JP 10511427 T	04-11-1998
		PL 324215 A	11-05-1998
		US 5935312 A	10-08-1999
EP 0620243 A	19-10-1994	DE 4312303 A	20-10-1994
		US 5534571 A	09-07-1996
EP 0221461 A	13-05-1987	DE 3538983 A	14-05-1987
		AT 65254 T	15-08-1991
		AU 6459186 A	07-05-1987
		CA 1296120 A	18-02-1992
		JP 7045647 B	17-05-1995
		JP 62106976 A	18-05-1987
		US 4731402 A	15-03-1988
US 4654388 A	31-03-1987	DK 396084 A	18-02-1986

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference t 3391 PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/04580	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 02 July 1999 (02.07.99)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 10 July 1998 (10.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09J 193/04, C08L 93/04, C09J 191/06, C08L 91/06, C09J 125/14, 131/04, 133/04		
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 January 2000 (26.01.00)	Date of completion of this report 06 April 2000 (06.04.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

international application No.

PCT/EP99/04580

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/04580

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

D1: DE-A-195 31 849

D2: WO-A-97/40117

1. The subject matter of Claims 1-12 is novel within the meaning of PCT Article 33(2). None of the search report citations relates to mixtures of at least one colophonium resin and at least one wax or wax mixture with a softening point of  $\geq 15^{\circ}\text{C}$ . Document D1 (see the examples, Series E) relates to mixtures of at least one colophonium resin and fatty acid esters, but not waxes. Document D2 (see Claim 1) relates to dispersion adhesives with additives in the form of resin compositions composed of colophonium resins and oils that are liquid at room temperature.

2. The subject matter of Claims 1-12 also meets the requirement of PCT Article 33(3).

Document D2, which is considered to be the closest prior art, relates to mixtures of at least one colophonium resin and oils that are liquid at room temperature, said oils being useful as additives for low-emission dispersion adhesives.



The object of the present invention can be regarded as that of providing further mixtures containing at least one colophonium resin that can be used as additives for low-emission dispersion adhesives.

None of the search report citations suggests the solution proposed in the application involving mixtures of at least one colophonium resin and waxes with a softening point of  $\geq 15^{\circ}\text{C}$ .

Since the mixtures known from D1 and D2 are highly viscous or solid and have to be stirred into the dispersions at a later stage, the discovery that mixtures of at least one colophonium resin and waxes with a softening point of  $\geq 15^{\circ}\text{C}$  are suitable as additives for low-emission dispersion adhesives is unexpected.

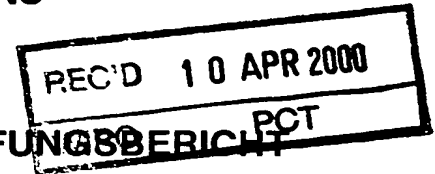
Hence the subject matter of Claims 1-12 is inventive.

3. The subject matter of Claims 1-12 is industrially applicable within the meaning of PCT Article 33(4).

75

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 3391 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/04580</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/07/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>10/07/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C09J193/04</b>		
Anmelder <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I    ☒ Grundlage des Berichts
- II   ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV   ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V    ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI   ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>26/01/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>06.04.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  <div style="display: flex; align-items: center;"> <div>             Europäisches Patentamt              D-80298 München              Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d              Fax: +49 89 2399 - 4465           </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Kolitz, R</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8481



**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-18                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:  
☐ Ansprüche,                Nr.:  
☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V:**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit und erfinderischen Tätigkeit  
und gewerblichen Anwendbarkeit, Artikel 33 (1) bis (4) PCT:**

D1: DE 19531849 A

D2: WO 9740117 A

1. Die Gegenstände der Ansprüche 1-12 sind neu im Sinne von Artikel 33 (2) PCT.  
Keines der Dokumente des Recherchenreports betrifft Mischungen aus mindestens einem Kolophoniumharz mit mindestens einem Wachs oder Wachsgemisch mit einem Erweichungspunkt von  $\geq 15$  °C.  
D1, vgl. Beispiele, Serie E, betrifft Mischungen aus mindestens einem Kolophoniumharz mit Fettsäureestern, jedoch nicht mit Wachsen.  
D2, vgl. Anspruch 1, betrifft Dispersionsklebstoffe, die als Additive Harzzubereitungen aus Kolophoniumharzen und bei Raumtemperatur flüssigen Ölen aufweisen.
2. Die Gegenstände der Ansprüche 1-12 erfüllen auch das Erfordernis des Artikels 33 (3) PCT.  
Das Dokument D2 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Es betrifft Mischungen aus mindestens einem Kolophoniumharz mit bei Raumtemperatur flüssigen Ölen, die als Additive für emissionsarme Dispersionsklebstoffe dienen können.

Die Aufgabe vorliegender Anmeldung kann darin gesehen werden, weitere mindestens ein Kolophoniumharz enthaltende Mischungen bereitzustellen, die als Additive für emissionsarme Dispersionsklebstoffe dienen können.

Kein Dokument des Recherchenberichts legt die in der Anmeldung gefundene Lösung nahe, Mischungen aus mindestens einem Kolophoniumharz mit Wachsen mit einem Erweichungspunkt von  $\geq 15$  °C einzusetzen.

Da bereits die aus D1 und D2 bekannten Mischungen hochviskos bis fest sind und die Mischungen hinterher in die Dispersionen eingerührt werden müssen, war nicht zu erwarten, daß sich Mischungen aus mindestens einem Kolophoniumharz mit Wachsen mit einem Erweichungspunkt von  $\geq 15$  °C auch als Additive für

emissionsarme Dispersionsklebstoffe eignen würden.

Die Gegenstände der Ansprüche 1-12 vorliegender Anmeldung sind daher auch erfinderisch.

3. Die Gegenstände der Ansprüche 1-12 sind gewerblich anwendbar im Sinne von Artikel 33 (4) PCT.

## Polystyrene Binders

This invention relates to binders based on homopolymers or copolymers of styrene, to their production and to their use for bonding, coating and sealing.

5 Binders in the context of the invention are substances which are capable of bonding or firmly adhering to substrates of the same or different types. They are generally based on substances, especially polymers, which set chemically or physically. Physical setting consists in solidification from the melt or in the drying of an aqueous or organic solution or dispersion. The substances or rather polymers are generally modified by additives in such a way that they are more suitable for bonding, adhesive sealing and coating.  
10 Corresponding additives are, for example, resins, plasticizers, solvents, fillers, pigments, accelerators, stabilizers and dispersants. Accordingly, the adhesives, sealing compounds and coating compounds are based on correspondingly modified binders.

15 Plasticizers are added to improve the plasticity or to reduce the hardness of adhesives, sealing compounds and coating compositions. Plasticizers are liquid or solid, generally inert organic substances of low vapor pressure. According to general expert knowledge (see Habenicht, Gerd: **"Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen"**, 2nd Edition, 1990,  
20 page 100), the disadvantage of plasticizer-containing adhesive layers lies in their impaired ageing and adhesion properties and in the reduced strengths of the adhesive layer and in its tendency to creep and migrate. Accordingly, well-balanced consideration has to be given to the priorities between plasticity on the one hand and strength of the other hand. In **"Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie"**, the use of plasticizers is also  
25 described under the keyword "Weichmacher (Plasticizer)" (see pages 371 to 377, Vol. 24, 4th Edition, 1983).

Corresponding compositions of polystyrene and plasticizers are known. Thus, **US 4,869,934** describes a composition for the smoothing, cleaning and coating of floors which consists, for example, of the following components: 31.2 parts by weight of a copolymer of butyl methacrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate and styrene in a ratio of 10:18:52:20, 1.6 parts by weight of the permanent plasticizer  $(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$  and 7.0 parts by weight of the volatile plasticizer  $\text{Me}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{OH}$  and around 48 parts by weight of water. This known composition has the disadvantage that the volatile plasticizers at least pollute the environment or are even toxic.

The product "Plastilit 3060" is described in **BASF's Technical Information Pamphlet T/ED 1115 d-1 of January 1984**. This product is a polypropylene glycol alkylphenyl ether which is used as a plasticizer for polymer dispersions, more especially for polyacrylates. The polymers specifically mentioned include a copolymer of styrene and butyl acrylate and a copolymer of ethyl acrylate, ethyl hexyl acrylate and acrylonitril. Corresponding compositions may be used, for example, as sealing compounds with rapid skin formation after application, with relatively little post-curing and with better elongation behavior at low temperatures. In addition, they form with fillers paste-like tile adhesives which combine high tensile strengths with high elasticity. The plasticizer has an elasticizing effect on the copolymer without significantly impairing the water absorption of the film. Thus, the elongation of a film increases substantially linearly from around 300% to 4,000% where 9% of plasticizer is added. So far as the biological activity of the plasticizer is concerned, it is said not to be a health risk although prolonged exposure may well result in irritation of the skin and mucous membrane.

The same disadvantages also apply to the following two publications. Polish patent **PL 119091** describes a non-toxic and non-inflammable adhesive for ceramics and plastics which, in addition to an acrylate/styrene dispersion, contains polypropylene glycol alkylphenyl ether, fillers, organic

solvents and water.

German patent DE 36 38 224 describes an elastic sealing material which contains a styrene/butadiene rubber, an  $\alpha$ -methyl styrene polymer, solvents, such as hydrocarbons and aromatic hydrocarbons, and polypropylene glycol alkylphenyl ether.

Czechoslovakian patent CS 259825 describes a contact adhesive for labels and tapes which mainly contains a copolymer of acrylates, unsaturated carboxylic acids and, optionally, styrene, alkyl styrene or vinyl acetate. Other components are organic solvents, plasticizers such as, for example, polyethylene glycol and polypropylene glycol.

Against the background of this prior art, the problem addressed by the present invention was to provide a toxicologically safe composition of a styrene polymer and a plasticizer free from aromatic constituents which would be suitable for use as a binder and which would provide acceptable adhesion.

The solution provided by the invention is defined in the claims and is characterized in that the styrene polymer contains a relatively large quantity of styrene while the plasticizer is a fatty compound.

The styrene polymer contains styrene or methyl styrene in a quantity of, preferably, more than 30% by weight, in particular more than 50% by weight and, above all, more than 80% by weight of the monomers. Comonomers of styrene or methyl styrene can be acrylates and methacrylates containing 1 to 12 carbon atoms in the alcohol component and, more particularly, 2 to 8 carbon atoms. The acrylates may also contain reactive groups for subsequent crosslinking. Corresponding reactive groups may also contain vinyl comonomers, for example a silane group. The  $\text{Si(Alk)}_3$  group may be attached to the vinyl group either directly or by a  $(\text{CH}_2)_n$  radical where  $n$  may be a number of 2 to 6 and preferably has a value of 3 or 0. The alkyl groups may contain 1 to 4 carbon atoms and preferably 1 or 2 carbon atoms. Other comonomers can be vinyl esters, maleic acid esters (again containing 1 to 12 and preferably 2 to 8 carbon atoms in the alcohol component),



ethylene, acrylamide, acrylic acid, butadiene, acrylonitrile both individually and in the form of mixtures. The molecular weight is above 100,000 g/mole. Commercially available styrene copolymers are: Acronal 290 D, Scopacryl D 343, Ubatol VAF 1539, Acronal S 360 D, Scopacryl PAA D 8875, Acronal S 400, Acronal S 401, Styrofan A 900, Rhodopas DS 913, Joncryl 678, Vinnapas LL 6010 and SAF 54, Neocryl A 621 (styrene/acrylate copolymer), Pliotec LS 1 (styrene/butyl acrylate/methacrylic acid terpolymer), Mowilith DM 611, Mowilith DM 680, Styropor P 555 (pure styrene), Buna EM 2116, Styrolux 684 D, Rhodopas SB 012, (styrene/butadiene copolymer), Novodur P2M, Synthomer VL 10286 (styrene/butadiene/acrylonitrile terpolymer).

The styrene copolymers may be produced by known methods, more particularly by emulsion or bead polymerization. These processes give aqueous dispersions with a concentration of around 40 to 70% by weight of styrene copolymer. However, the styrene copolymers may also be produced in bulk or solution.

It may be regarded as surprising that these aromatic polymers are compatible with the aliphatic fatty compounds. It may also be regarded as surprising - in view of the constant need (see adhesive tubes) to dry and degrease the substrate surfaces to ensure firm adhesion - that strength is hardly affected in the process. This is particularly surprising insofar as the content of fatty compounds is not just a few percent, but generally from 0.5 to 60% by weight, preferably from 10 to 50% by weight and, more preferably, from 15 to 40% by weight, based on the binder. The tensile shear strength of adhesives is still  $> 1$ , preferably  $> 2$  and, more preferably,  $> 4$  N/mm<sup>2</sup> for beechwood.

"Fatty compounds" in the context of the invention are fatty acids, fatty alcohols and derivatives thereof. Their molecular weight is generally above 100 and preferably above 200. The upper limit is 20,000 and preferably 300 to 1,500.

"Fatty acids" in the context of the invention are acids which contain one

or more carboxyl groups (-COOH). The carboxyl groups may be attached to saturated, unsaturated, unbranched or branched alkyl radicals containing more than 8 carbon atoms and, in particular, more than 12 carbon atoms. In addition to the -OH, -SH, -C=C-, -COOH, amino, anhydride groups or epoxide groups described above, they may contain other groups, such as ether, ester, halogen, amide, amino, urethane and urea groups. However, carboxylic acids, such as native fatty acids or fatty acid mixtures, dimer fatty acids and trimer fatty acids are preferred. Specific examples of the fatty acids apart from the saturated types are, in particular, the monounsaturated or polyunsaturated acids palmitoleic, oleic, elaidic, petroselic, erucic, ricinoleic, hydroxymethoxystearic, 12-hydroxystearic, linoleic, linolenic and gadoleic acid.

Products emanating from the guerbetization of linear saturated or unsaturated fatty alcohols with subsequent oxidation may also be used as fatty acids. Examples include 2-ethyl hexanoic acid, 2-butyl octanoic acid, 2-hexyl decanoic acid, 2-decyl tetradecanoic acid, 2-tetradecyl octadecanoic acid, 2-hexadecyl-C<sub>20</sub>-acid or mixtures thereof. In addition, isostearic acid as a secondary product of the dimerization of fatty acids is also suitable.

In addition to the naturally occurring fatty acids, polyhydroxyfatty acids may also be used. They may be obtained, for example, by epoxidation of unsaturated fats and oils or esters of fatty acids with alcohols, ring opening with H-active compounds, for example alcohols, amines and carboxylic acids, and subsequent saponification. The fats or oils required as starting material may be both of vegetable origin and of animal origin or may optionally be obtained by particular petrochemical syntheses.

The fatty acids may also be derived from oil- and fat-based raw materials obtainable, for example, by ene reactions, Diels-Alder reactions, transesterifications, condensation reactions, grafting (for example with maleic anhydride or acrylic acid, etc.) and epoxidations. Examples of corresponding raw materials are: a) epoxides of unsaturated fatty acids, such as palmitoleic

acid, oleic acid, elaidic acid, petroselic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, gadoleic acid; b) reaction products of unsaturated fatty acids with maleic acid, maleic anhydride, methacrylic acid or acrylic acid; c) condensation products of hydroxycarboxylic acids, such as ricinoleic acid or 12-hydroxystearic acid, and polyhydroxycarboxylic acids.

Not all the fatty acids described above are stable at room temperature. If necessary, therefore, derivatives of the above-mentioned fatty acids, such as esters or amides, may be used for the purposes of the invention.

One preferred embodiment of the invention is characterized by the use of esters or partial esters of the above-mentioned fatty acids with monohydric or polyhydric alcohols. "Alcohols" in the present context are understood to be hydroxyl derivatives of aliphatic and alicyclic saturated, unsaturated, unbranched or branched hydrocarbons. Besides monohydric alcohols, this definition also encompasses the low molecular weight hydroxyfunctional chain extending or crosslinking agents known per se from polyurethane chemistry. Specific examples of low molecular weight types are methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, decanol, octadecanol, 2-ethyl hexanol, 2-octanol, ethylene glycol, propylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, 2,3-butylene glycol, hexamethylenediol, octamethylenediol, neopentyl glycol, 1,4-bis-hydroxymethyl cyclohexane, Guerbet alcohol, 2-methyl propane-1,3-diol, hexane-1,2,6-triol, glycerol, trimethylol propane, trimethylol ethane, pentaerythritol, sorbitol, formitol, methyl glycoside, butylene glycol, the dimer and trimer fatty acids reduced to alcohols. Alcohols derived from pine resins, such as abietyl alcohol, may also be used for the esterification reaction.

Instead of alcohols, it is also possible to use OH-containing tertiary amines, polyglycerol or partly hydrolyzed polyvinyl esters.

In addition, polycarboxylic acids or hydroxycarboxylic acids may be added for the oligomerization reaction. Examples of such acids are oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaric acid,

adipic acid, suberic acid, sebacic acid, 1,11-undecanedioic acid, 1,12-dodecanedioic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid or dimer fatty acid, trimer fatty acid, citric acid, lactic acid, tartaric acid, ricinoleic acid, 12-hydroxystearic acid. Adipic acid is preferably used.

5 Examples of suitable esters besides the partly saponified fats, such as glycerol monostearate, are preferably the natural fats and oils of rape (new and old), sunflowers, soya, linseed, castor, coconuts, oil palms, oil palm kernels and oil trees and methyl esters thereof. Preferred fats and oils are, 10 for example, beef tallow with a chain distribution of 67% oleic acid, 2% stearic acid, 1% heptadecanoic acid, 10% saturated  $C_{12}$  to  $C_{16}$  acids, 12% linoleic acid and 2% saturated acids containing more than 18 carbon atoms or, for example, the oil of new sunflowers (NSf) with a composition of around 80% oleic acid, 5% stearic acid, 8% linoleic acid and around 7% palmitic acid. 15 The corresponding epoxides and reaction products with maleic anhydride, for example, may of course also be used. Other examples are partly and completely dehydrated castor oil, partly acetylated castor oil, ring opening products of epoxidized soybean oil with dimer fatty acid.

In addition, fatty acid esters and derivatives thereof obtainable by 20 epoxidation may also be used. Examples of such esters are soybean oil fatty acid methyl ester, linseed oil fatty acid methyl ester, ricinoleic acid methyl ester, epoxystearic acid methyl ester, epoxystearic acid-2-ethylhexyl ester. Preferred glycerides are triglycerides, for example rapeseed oil, linseed oil, soybean oil, castor oil, partly and completely dehydrated castor oils, partly 25 acetylated castor oil, soybean oil epoxide, linseed oil epoxide, rapeseed oil epoxide, epoxidized sunflower oil.

Epoxidized triglycerides of unsaturated fatty acids ring-opened with nucleophiles are preferably used. Nucleophiles are understood to be alcohols such as, for example, methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol or 30 trimethylol propane, amines such as, for example, ethanolamine, diethanol-

amine, triethanolamine, ethylenediamine or hexamethylenediamine or carboxylic acids such as, for example, acetic acid, dimer fatty acid, maleic acid, phthalic acid or a mixture of  $C_{6-36}$  fatty acids.

5 The fats and oils (triglycerides) may be used both in native form and after thermal and/or oxidative treatment or in the form of the derivatives obtainable by epoxidation or by the addition of maleic anhydride or acrylic acid. Specific examples are palm oil, peanut oil, rapeseed oil, cottonseed oil, soybean oil, castor oil, partly and completely dehydrated castor oils, partly acetylated castor oils, sunflower oil, linseed oil, stand oils, blown oils, 10 epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, rapeseed oil, coconut oil, palm kernel oil and tallows.

Other suitable derivatives of the above-mentioned fatty acids are the amides which may be obtained by reaction with primary and secondary amines or polyamines, for example with monoethanolamine, diethanolamine, 15 ethylenediamine, hexamethylenediamine, ammonia.

"Fatty alcohols" in the context of the invention are understood to be compounds which contain one or more hydroxyl groups. The hydroxyl groups may be attached to saturated, unsaturated, unbranched or branched alkyl radicals containing more than 8 carbon atoms and, in particular, more than 20 12 carbon atoms. In addition to the  $-SH$ ,  $-C=C-$ ,  $-COOH$ , amino, anhydride groups or epoxide groups required for subsequent reaction with the alkylene oxides, they may contain other groups, for example ether, ester, halogen, amide, amino, urea and urethane groups. Specific examples of the fatty alcohols according to the invention are ricinoleyl alcohol, 12-hydroxystearyl alcohol, oleyl alcohol, erucyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, 25 arachidyl alcohol, gadoleyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol, dimerdiol (= hydrogenation product of dimer fatty acid methyl ester).

Branched alcohols, so-called Guerbet alcohols, emanating from the condensation of linear, saturated or unsaturated alcohols may also be used. 30 Examples of Guerbet alcohols are 2-ethyl hexanol, 2-butyl octanol, 2-hexyl

d canol, 2-tetradecyl octadecanol, 2-hexad cyl-C<sub>20</sub>-alcohol, also isostearyl alcohol and mixtures resulting from the guerbetization of technical alcohols.

Symmetrical and asymmetrical ethers and esters with mono- and polycarboxylic acids may be used as derivatives of the fatty alcohols.

5 Monocarboxylic acids are understood to be formic, acetic, propionic, butyric, valeric, caproic, oenanthic, caprylic, pelargonic, capric, undecanoic, lauric, tridecanoic, myristic, pentadecanoic, palmitic, margaric, stearic, nonadecanoic, arachic, behenic, lignoceric, cerotic and melissic acid. Polycarboxylic acids are, for example, oxalic acid, adipic acid, maleic acid, tartaric acid and  
10 citric acid. At the same time, the fatty acids described above, for example oleic acid oleyl ester, may be used as the carboxylic acid.

The fatty alcohols may also be etherified, more especially with polyhydric alcohols, for example alkyl polyglycosides, dimer diol ethers.

The ratio by weight of the styrene polymer to the plasticizing fatty  
15 compound is 100:0.5 to 50, preferably 100:2.5 to 40 and, above all, 100:7.5 to 15.

Besides these two key components, the binders according to the invention may contain other ingredients, for example antioxidants, pigments, fillers, plasticizers, preservatives, defoamers, film-forming agents, fragrances,  
20 water, adhesion promoters, solvents, dyes, flameproofing agents, flow controllers, resins, tackifiers, viscosity regulators, dispersion aids (for example sodium or ammonium salt of polyacrylic acid), emulsifiers (for example alkyl ether phosphates and sulfosuccinates) and thickeners (for example MC, HEG).

25 Suitable resins are polyisobutylene or polybutylene (for example Hyvis 10, a product of BP), pine resins and derivatives (esters, hydrogenated products, abietyl alcohol), acrylate resins, phenolic resins, terpene/phenol resins, polyterpenes, epoxy resins, hydrocarbon resins, indene/coumarone resins and melamine resins.

30 Examples of suitable antioxidants are phosphorous acid and salts

thereof, hypophosphorous acid and salts thereof, ascorbic acid and derivatives thereof (especially ascorbyl palmitate), tocopherol and derivatives thereof, mixtures of ascorbic acid derivatives and tocopherol derivatives, sterically hindered phenol derivatives, especially BHA (tert.butyl-4-methoxy-phenol) and BHT (2,6-ditert.butyl-4-methylphenol), gallic acid and derivatives thereof, especially alkyl gallates, aromatic amines, for example diphenylamine, naphthylamine and 1,4-phenylenediamine, dihydroquinoline, organic sulfides and polysulfides, dithiocarbamates and mercaptobenzimidazole.

Examples of viscosity regulators are cellulose ethers, hydrogenated castor oil, highly dispersed silicas and ionic and nonionic thickeners such as, for example, polyacrylic acid and associated thickeners.

Suitable fillers and pigments are chalk, heavy spar, kaolin, carbon black, gypsum, aerosil, silica gel, kaolins, talcum, graphite, metal oxides of aluminium, iron, zinc, titanium, chromium, cobalt, nickel, manganese, etc., optionally as mixed oxides, chromates, molybdates, carbonates, silicates, aluminates, sulfates, native fibers, cellulose, wood chips, phthalocyanin s and silica flour.

In a preferred embodiment, the fatty compounds are used as sole plasticizers. In particular, no polyalkylene oxides or oleochemical derivatives thereof are used as plasticizers.

The binder according to the invention is generally prepared from the starting materials as follows:

The plasticizer according to the invention may be added to the polymer or to the polymer dispersion after, during or before the polymerization reaction. The formulations are generally produced by initially introducing the polymer or the polymer dispersion and then adding the other components with stirring (optionally at elevated temperature).

The binder may be liquid, paste-like or solid at room temperature (20°C). In one particular embodiment, it is liquid and best assumes the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by weight,

preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.

The solids content for emulsions or suspensions of the binder according to the invention is between 20 and 75% by weight and preferably between 40 and 60% by weight.

5       The plasticizers according to the invention can generally bring about the following changes to the styrene polymer:

- The glass transition temperature is reduced.
- The copolymer is tackified.
- The viscosity is partly increased and partly reduced.
- 10   - Breaking elongation is drastically increased.
- Elongation under maximal force is also greatly increased which is indicative of rubber-elastic behavior.

However, it is of particular importance that these effects are permanent, i.e. no migration of the plasticizer was observed after 3 weeks at 60°C. This is confirmed by the following test: the films were stored between sheets of  
15   silicone paper for 3 weeks at 60°C and were evaluated for staining of the paper at intervals of 3 days.

By virtue of these properties, the compositions according to the invention are suitable as binders for the production of adhesives, sealing  
20   compounds and coating compositions.

Specific examples of adhesives are hotmelt adhesives, solvent-based adhesives, dispersion adhesives, assembly adhesives, pressure-sensitive and contact adhesives and also redispersion powders, multipurpose  
25   adhesives and adhesive sticks. Materials which may be bonded with these adhesives include paper, paperboard, wood, textiles, wall coverings, tiles, labels, leather, rubber, plastics, glass, ceramic and metal. Examples of coatings include plastisols, dispersion paints and the insulation of roofs. The sealing compounds may be used both in the building industry and in the automotive industry. The composition according to the invention may also be  
30   added to hydraulic binders, for example cement or gypsum, to elasticize them



or improve their adhesion.

The invention is illustrated by the following Examples:

### Examples

5

#### Series A

##### I. Starting materials

1. Acronal 290 D = 50% aqueous dispersion of a styrene/butyl acrylate  
copolymer (anionic)
- 10 2. SO-Epoxy = epoxidized soybean oil
3. SO-Epoxy DFA = reaction product of epoxidized soybean oil with dimer  
fatty acid in coco-2-ethylhexyl ester,
4. MeRi = ricinoleic acid methyl ester,
5. MeTiO5 = oleic acid methyl ester
- 15 6. OLM-Epoxy = oleic acid methyl ester, epoxidized
7. MPG-Ester = ester of head-fractionated fatty acid with monophenyl  
glycol
8. CEH = coco-2-ethylhexyl ester,
9. RME = rapeseed oil fatty acid methyl ester

20

##### II. Production of the compositions

100 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with the quantities  
of fatty compounds shown in the Table in a glass beaker for 30 minutes at  
60°C until the dispersion appeared homogeneous.

25

##### III. Testing of the compositions

The samples tested were produced as follows: the modified disp r-  
sions were introduced into molds and placed in an incubating cabinet at 40°C  
to form films, stored for 7 days in a standard conditioning atmosphere  
30 (23°C/50% air humidity) and then measured.

The solids concentration (SC) was determined as follows: 5 to 10 g of the sample were placed in an aluminium dish and heated for 2 hours at 120 to 130°C. The sample was then reweighed.

Viscosity (visc.) was determined as follows: Brookfield RVT (20°C).

5        Elongation was determined under the following conditions: Instron 4302, automatic material testing system series IX, sample width 5 mm, sample thickness 1 mm, sample length 15 mm, traction rate 200 mm/min. elongation under maximum force and at break was determined. The force indicates the breaking stress.

10        The compatibility of the components (exudation) was determined as follows: the films were stored between sheets of silicone paper at 60°C and, after 3 weeks, were evaluated for staining of the paper.

15        The glass transition temperature (TG) was determined as follows: measuring cell DSC 910 with DuPont 2100, Al crucible with cover, 3 l/h N<sub>2</sub> 20 K/min.

      Contact tackiness (CT) was determined as follows: a steel ball (diameter 20 mm, weight 32.25 g) rolled down a ramp (height 26 mm, length 115 mm) onto a film of the composition according to the invention. The distance travelled along the polymer film was measured (in mm).

20        The individual results are set out in the Table and show the following:

- The aliphatic plasticizers are compatible with the aromatic copolymers (no exudation).
- The glass transition temperature is greatly reduced. Values below -10°C and even below -20°C are obtained.
- 25        - The compositions were tackified by an addition of around 10%.
- In general, viscosity is greatly increased although it may remain the same or may even fall.
- Elongation at break increases, in some cases very considerably.

Table 1

Sample No.	Additive type	Quantity %	SC	Visc. (mPas)	Elongation at max. force %	Elongation at break %	Force N/mm <sup>2</sup>	Exudation	TG	BS
1.	None	0	51.25	7500	1598		57.80	No	21	
2.	SO-Epox	15	59.10	25000		5252		No	-20	
3a.	SO-Epox/DFA	2.5	51.38	20000	4133	4140	39.90			
3b.	SO-Epox/DFA	5	53.41	35000	5519	5522	19.60			
3c.	SO-Epox/DFS	7.5		60000	5569	5564	12.30		2	
3d.	SO-Epox/DFA	15		68000	7240	7245	5.00		-9	47
3e.	SO-Epox/DFA	20		58000	7091	11340	3.70		-15	
4.	Paint-quality linseed oil	7.5	55.90	36000	4886	4891	8.70			
5.	MeRi	15	56.85	83000	1798	4840	2.10	No		11
6.	OLM	7.5	52.24	17500	5893	5881	5.80	No		15

H 2036 PCT

Table 1 continued

Sample No.	Additive type	Quantity %	SC	Visc. (mPas)	Elongation at max. force %	Elongation at break %	Force N/mm <sup>2</sup>	Exudation	TG °C	BS
7.	OLM-Epox	7.5	53.55	29500	4401	4406	6.50	No		26
8.	MPG-Ester	7.5	53.41	28000	1736	3321	5.50	No		30
9.	CEH	15		26750	6455	9975	3.20	No		
10.	Castor oil	7.5	58.53	44000	4609	4620	10.50		-2	
11.	RME	15	52.33	35000	6244	8915	3.00	No		
12.	Rapeseed oil	7.5	55.23	36000	5032	5032	22.10			

Series B

92.5 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with 7.5 parts by weight of fatty compounds as in series A and the resulting mixture was processed to form a film. The following results were obtained:

5	Fatty compound	Visc. (mPas)	Film properties	Wet tack	TG (°C)
10	Lauric acid methyl ester	36000	Transparent, highly tacky	Very stringy	-11
15	Myristic acid methyl ester	37000	Transparent, highly tacky	Very stringy	-13
	Palmitic acid methyl ester	40000	Transparent, slightly tacky	No	-15
20	Stearic acid methyl ester	20000	Slightly cloudy, non-tacky	No	-10

Series C

25 90 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with 10 parts by weight of fatty compounds in a glass beaker for 30 minutes at 60°C until the dispersion appeared homogeneous. Films were then formed by introducing the dispersions into molds at 40°C and storing the molds in a drying cabinet for 7 days at 23°C/50% relative air humidity.

30 In the following cases, the films were extremely tacky, rubber-elastic and transparent: glycerol tricaprylate, ring opening product of epoxystearic acid methyl ester with methanol or acetic acid and dimer fatty acid dimethyl

ster.

The films were slightly tacky, transparent and rubber-elastic in the following cases: reaction product of epoxystearic acid methyl ester with succinic acid, with glycol (2:1) and with ricinoleic acid butyl ester and also with erucic acid methyl ester.

Tacky, transparent and rubber-elastic films were obtained with Ocenol 90/95 (acetylated). Ocenol is an unsaturated C<sub>18</sub> fatty alcohol with an iodine value of 90 to 95.

Slightly clouded, extremely tacky and rubber-elastic films were obtained with reaction products of epoxystearic acid methyl ester with trimethylol propane (TMP, 3:1) or with succinic acid monomethyl ester (1:1).

None of the films "exuded" the plasticizer. To this end, the films were placed between sheets of silicone paper at 60°C and, after 3 weeks, the paper was examined for fatty stains.

#### Series D

3 Parts by weight of epoxystearic acid methyl ester were added with stirring to 7 parts by weight of Mowilith DM 680 (aqueous dispersion of homopolystyrene) and stirred for 30 minutes at 60°C. The homopolystyrene was thus rendered extremely tacky and rubber-elastic. The viscosity of the dispersion at 20°C was only 1850 mPas. By contrast, a comparison test in which dibutyl phthalate was used as plasticizer produced a viscosity of 5500 mPas at 20°C. Homogeneous films could not be formed. The product was brittle and friable.

#### Series E

I. Dissolving behavior of pine resins in fatty acid esters:

8 Parts of non-crystallizing balsamic resin (Resitherm CA) were dissolved at 80°C in 2 parts of various oleochemical substances and monophenyl glycol (as reference). The viscosity was then measured at that

temperature and, after cooling to room temperature, the solution was valuated for consistency.

Table 3

Sample No.	Solvent	Viscosity at 80°C (Brookfield, RVT)	Consistency at room temperature
1	Myristic acid methyl ester	192 550	Medium viscosity
2	Oleic acid methyl ester	20 625	Highly viscous to solid
3	Epoxystearic acid methyl ester	750	Highly viscous to solid, separates
4	Ricinoleic acid methyl ester	900	Highly viscous to solid
5	Coco-2-ethylhexyl ester	800	Highly viscous to solid
6	Lauric acid methyl ester	5 275	Medium viscosity
7	Palmitic acid methyl ester	30 600	Highly viscous to solid
8	Epoxystearic acid 2-ethylhexyl ester	525	Highly viscous to solid, separates
9	Monophenyl glycol	475	Medium viscosity

The tests show that, besides their plasticizing effect on styrene polymers, the fatty derivatives, more especially those with low molecular weights of 200 to 400 and with one or more ester functions, have excellent dissolving properties for the pine resins normally used in flooring adhesives.

## II. Use of the resin solutions in flooring adhesives

		<u>Parts by weight</u>
1. Basic mixture		
	Styrene acrylate (50% SC)	24.0
5	Dispersion auxiliaries and emulsifiers	2.5
	Defoamer	0.02
	Preservative	0.02
	Butyl triglycol	1.0
	Water	5.0
10	Acrylate thickener (25% SC)	0.2
	Filler (chalk)	48.0
	Resin solution	16.0
	Water	See Examples
15	Total:	See Examples =====

2. Resin solution		Example 1	Example 2	Example 3
20	Pine resin	85.0	85.0	85.0
	Rapeseed oil	15.0	0.0	0.0
III-82-0	Lauric acid methyl ester 5%	0.0	15.0	0.0
124-10-7	Myristic acid methyl ester 19%	0.0	0.0	15.0
25	Water	1.1	1.7	1.0
Total:		97.84	98.44	97.74
		=====		



## 3. Properties:

	Viscosity; Haake VT 181 [mPas]	13600	14000	10400
	pH Value	7.0	7.2	7.1
	Solids content (105°C, 24 h)	76.1	75.6	76.2
5	Open time [mins.]	20	20	25
	Peel resistance DIN 53278 [N/cm]:			
	- Textile covering with foam backing	MF	MF	MF
	- Textile covering with synth. secondary backing	13	12	10

10

MF = Material failure in the covering

Series F

15      10 g of the fatty compound are added to 90 g of a dispersion of styrene/butyl acrylate copolymer (Acronal 290 D, a product of BASF) and mixed for 1.5 mins. with an Ultra-Turrax T 25 at a rotational speed of 240 001/min. A film was cast from the mixture by exposure to ambient air at room temperature. The following results were obtained after storage for 6 weeks.

Table 4: Modified Acrylate Dispersions

Sample No.	Additive	Clouding	Hardness	Elasticity	Resilience	Ultimate tensile strength	Tackiness
7	None	None	Hard	Very low	Slight	Very high	None
8	Ca Stearate	Opaque	Hard	Very low	-	High	None
9	Glycerol monooleate	Slightly cloudy	Soft	High	High	High	Medium
10	Castor oil	Slightly cloudy	Soft	High	High	Medium	Medium
11	Soybean oil	Opaque	Soft	Medium	Medium	Medium	Medium
12	Dericolenöl 70 <sup>a)</sup>	Opaque	Soft	Medium	Medium	Medium	Slight
13	Paint-quality linseed oil	Clear	Soft	Medium	Medium	Medium	Medium
14	Sovermol-POL-1068-1 <sup>b)</sup>	Slight	Soft	High	High	High	Slight

<sup>a)</sup> Dericolenöl 70 = Partly dehydrated castor oil (Henkel KGaA)

<sup>b)</sup> Sovermol-POL-1068-1 = Reaction product of soybean oil epoxide and methanol (Henkel KGaA)

Series G

The following composition (in % by weight) is eminently suitable for use as a joint sealing compound:

5	28.45 Acronal 290 D
	3.00 epoxystearic acid methyl ester
	65.00 chalk
	0.25 ammonia
	2.00 water
10	1.00 TiO <sub>2</sub>
	0.30 wetting agent

After storage for 4 weeks in a standard conditioning atmosphere, test specimens were produced and tested in accordance with DIN 18540.

15 Resilience amounts to 22% when the test specimen is stretched by 100% and allowed to relax for 1 hour after 24 hours at room temperature.

Elongation at break and the E 100 modulus were determined in accordance with DIN EN 28339, method A, at 23°C. The following results were obtained (the E 100 modulus is the stress/strain value at 100% elongation)

	Elongation at break [%]	E 100 Modulus
25 Concrete	120	0.04
Wood	130	0.05
PVC	105	0.015
Aluminium	185	0.06

**CLAIMS**

1. Binders based on homopolymers or copolymers of styrene, characterized by a content of fatty compounds.
2. Binders as claimed in claim 1, characterized by a content of 0.5 to 60% by weight, preferably 10 to 50% by weight and more preferably 15 to 40% by weight of fatty compounds, based on the binder as a whole.
3. Binders as claimed in claim 1 or 2, characterized by derivatives of fatty acids or fatty alcohols, more especially triglycerides of higher fatty acids and preferably natural fats and oils as the fatty compounds.
4. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that they are based on a physically and/or chemically setting polymer with a molecular weight of 8,000 to 2,000,000, preferably 10,000 to 800,000 and more preferably 30,000 to 300,000.
5. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that more than 30% by weight and, in particular, more than 50% by weight of styrene is present in the styrene polymer.
6. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that they are liquid or spreadable at 20°C and, in particular, assume the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by weight, preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.
7. A process for the production of the binders claimed in at least one of claims 1 to 6, characterized in that the fatty compound is added to the styrene polymer, more particularly to an aqueous dispersion of the styrene polymer, before, during or after its production.
8. The use of the binders claimed in at least one of claims 1 to 6 for bonding, coating and sealing.
9. The use claimed in claim 8, characterized by the bonding, coating and sealing of wood, paper, paperboard, wall coverings, more especially wallpapers, cork, leather, felt, textiles, plastics, more especially floor

6

coverings of PVC, linoleum and polyolefins in the form of sheeting or flat textile materials, mineral substrates, more especially glass, quartz, slags, rock and ceramics, and metals, more particularly with different elastic behavior or different thermal expansion coefficients of the substrates.

- 5 10. The use claimed in claim 8 or 9, characterized in that the sealing compound is a joint sealing compound.

Lf

**Abstract**

**Polystyrene Binders**

The invention relates to polystyrene binders modified by fatty compounds. The fatty compounds used are, in particular, esters of fatty acids or fatty alcohols, more especially triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. They may be added to the binder in high concentrations without adversely affecting the properties of the binder. However, their addition is of advantage in regard to the wetting properties, resistance to water and, above all, hardness. Dispersion adhesives, hotmelt adhesives and sealing compounds in particular can be improved with the binders according to the invention.

Bf

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C09J 193/04, C08L 93/04, C09J 191/06, C08L 91/06, C09J 125/14, 131/04, 133/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/02972 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 2000 (20.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04580 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1999 (02.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 31 000.5 10. Juli 1998 (10.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): URBATH, Hartmut [DE/DE]; Emil-Kikuth-Strasse 9, D-42389 Wuppertal (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Urdenbacher Acker 20a, D-40593 Düsseldorf (DE). WINDHÖVEL, Udo, Frank [DE/DE]; Haydnstrasse 24, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: MIXTURE OF COLOPHONIUM RESIN AND WAX			
(54) Bezeichnung: MISCHUNG AUS KOLOPHONIUM-HARZ UND WACHS			
(57) Abstract  The inventive mixture of at least one colophonium resin and/or its derivatives and at least one wax is characterised in that the wax is solid at 15, especially 20 °C. The waxes used are preferably wax-type fatty substances based on fatty acids with more than 6 C-atoms. The mixtures are very suitable for producing low-emission aqueous adhesive dispersions with little odour, especially for sticking interior floor, wall and ceiling linings.			
(57) Zusammenfassung  Die Mischung aus mindestens einem Kolophonium-Harz und/oder seinen Derivaten mit mindestens einem Wachs ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse bei 15, insbesondere bei 20 °C, fest sind. Bevorzugt werden wachsartige Fettstoffe eingesetzt, die auf Fettsäuren mit mehr als 6 C-Atomen basieren. Diese Mischungen eignen sich sehr gut zur Herstellung emissionsarmer und geruchsarmer wäßriger Klebstoffdispersionen, insbesondere zum Verkleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen im Innenbereich.			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



### **„Mischung aus Kolophonium-Harz und Wachs“**

Die Erfindung betrifft eine Mischung aus mindestens einem Kolophonium-Harz und/oder seinen Derivaten mit mindestens einem Wachs, seine Herstellung und Verwendung bei der Herstellung von wäßrigen Klebstoffdispersionen.

Derartige Mischungen sind bekannt. So wird in der DE 195 31 849 eine Lösung von Kolophonium-Harz in Fettsäureestern beschrieben. Diese Lösungen mit flüssigen Fettsäureestern werden zu Dispersionsklebstoffen auf der Basis von Styrol/Acrylsäureestern-Copolymeren verwendet. Die dabei erhaltenen Klebstoffe eignen sich zum Verkleben von Fußbodenbelägen.

Die WO 97/40117 betrifft harzhaltige Dispersionsklebstoffe auf der Basis von wäßrigen Polymerdispersionen. Sie enthalten eine Harzzubereitung, die aus einer Mischung aus 20 bis 90 Gew.-% an bestimmten Kolophonium-Harzen und ihren Derivaten sowie aus 80 bis 10 Gew.-% an bei Raumtemperatur flüssigen Ölen bestehen. Bei den flüssigen Ölen handelt es sich entweder um bestimmte Glycerinester oder um bestimmte Gemische gesättigter und/oder ungesättigter C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoholen.

Obwohl die Emission dieser Dispersionsklebstoffe mit den Kolophonium-Lösungen flüssiger Fettsäureester bereits gering ist, ist eine weitere Verbesserung doch wünschenswert, möglichst mit dem Ziel, die Emission unter die Geruchsschwelle zu drücken. Zumindest sollten die Harzzubereitungen (= Mischungen aus Kolophonium-Harz und/oder seinen Derivaten mit Wachs) sowie die Dispersionsklebstoffe geruchsarm sein. Darüber hinaus sollte natürlich die Herstellung der Dispersionsklebstoffe, ihre Lagerung und ihre Anwendung unverändert gut sein, möglichst sogar ebenfalls verbessert werden. Das gilt insbesondere für eine so wichtige Eigenschaft wie die Anfangsklebrigkeit im noch nassen Zustand.

Daraus ergibt sich die Aufgabe, eine Kolophonium-Mischung bereit zu stellen, die die Herstellung und die Eigenschaften von Dispersionsklebstoffen möglichst unter Vermeidung aller angegebenen Nachteile verbessert, wobei auf die Geruchsarmut und die hohe Anfangsklebrigkeit besonderer Wert gelegt wird.

Die Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen in der Verwendung von bei Raumtemperatur festen Wachsen als Trägermedium zur Einarbeitung der klebrig machenden Harze in die wäßrige Polymerdispersion. Gegenstand der Erfindung ist also eine Mischung aus mindestens einem Kolophonium-Harz und/oder seinen Derivaten mit mindestens einem Wachs, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse einzeln oder im Gemisch miteinander bei mindestens 15 °C und vorzugsweise bei 20°C fest sind.

Mit "fest" ist gemeint, daß die Wachse einzeln oder im Gemisch miteinander eine definierte Form haben und deren Änderung großen Widerstand entgegen bringen. Sie müssen nicht hochkristallin sein und sind in der Regel auch weitgehend amorph. Die erfindungsgemäß verwendeten Wachse besitzen einen Erweichungspunkt (bestimmt nach einer modifizierten ring-and-ball-Method, siehe Beispiele) von mindestens 15°C und vorzugsweise mindestens 20°C. Sie gehen in der Regel oberhalb des Erweichungspunkts in einen niedrigviskosen Zustand über. Dadurch unterscheiden sie sich von Harzen und plastischen Massen sowie von Metallseifen usw..

Stoffe, die im oben definierten Sinne "fest" sind und auch die übrigen thermischen und rheologischen Eigenschaften erfüllen, werden als "Wachse" bezeichnet. In der Regel sind sie durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet: Sie sind bei 20 °C knetbar, also nicht glasartig. Sie schmelzen ohne Zersetzung oberhalb von 40 °C und werden zwischen 50 und 90 °C niedrigviskos. Ihre Schmelze zieht kein Fäden. Sie sind frei von aschebildenden Verbindungen.

Konkrete Beispiele aus der Klasse der natürlichen Wachse sind: Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, C resin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Bienenwachs und Mikrowachse. Konkrete Beispiele aus der Klasse der chemisch modifizierten Wachse sind: Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse und anoxydierte Polyethylenwachse. Konkrete Beispiele aus der Klasse der synthetischen Wachse sind: Polyalkylenwachse, Polyethylenglykolwachse, Ethylen-Vinylacetat-Wachse, Acrylat-Wachse, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer-Wachse und Polybutylenglykol-Wachse.

Bevorzugt sind wachsartige Fettstoffe. Bei den Fettstoffen handelt es sich um geradkettige unveränderte, modifizierte und/oder derivatisierte Fettsäuren bzw. Fettalkohole mit mehr als 6, insbesondere mit 8 bis 22 C-Atomen.

Von den Fettalkoholen sind auch die höhermolekularen wasserunlöslichen Fettalkohole mit ca. 24 bis 36 Kohlenstoff-Atomen interessant, vor allem in Form von Estern mit höhermolekularen Fettsäuren. Als Wachsalkohole seien genannt: Lignocerylalkohol[1-Tetracosanol,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_2\text{OH}$ ], Cerylalkohol ( $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$ ), Myricylalkohol[1-Triacontanol,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$ ] u. Melissylalkohol[1-Hentriacontanol,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_2\text{OH}$ ]. Unter Wollwachsalkoholen versteht man ferner Triterpenoid- und Steroid-Alkohole.

Auch bei den Fettsäuren kommen höhermolekulare Fettsäuren mit mindestens 22 Kohlenstoff-Atomen in Frage, z.B. Behensäure, Tetracosansäure, Cerotinsäure oder Melissinsäure, die mit Wachsalkohol, Steroid oder Triterpenalkoholen verestert Hauptbestandteil vieler pflanzlicher und tierischer Wachse sind.

Bei der Modifizierung der Fettsäuren handelt es sich um deren partielle oder vollständige Hydrierung. Bei der Derivatisierung handelt es sich um eine

Veresterung, Amidierung oder Reduktion der Säure-Gruppe, insbesondere um eine partielle oder vollständige Veresterung mit ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, bzw. um eine partielle oder vollständige Amidierung mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen mit 1 bis 22 C-Atomen. Diese Derivate sind gegenüber der Fettsäure oder dem Fettalkohol bzw. Fettalkoholether bevorzugt.

Die modifizierten Fettsäuren können mit Alkoholen vollständig oder partiell verestert vorliegen: Unter "Alkoholen" sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Es kommen sowohl 1- als 2- oder höherwertige Alkohole in Frage. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3, Hexamethyldiol, Octamethyldiol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Guerbetalkohol, 2-Methyl-1,3-Propanediol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, die reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren sowie höheren Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykole. Monophenylglykol oder von Kollophoniumharzen abgeleitete Alkohole wie Abietylalkohol können ebenfalls für die Veresterung verwendet werden. Anstelle der Alkohole können auch OH-haltige tertiäre Amine verwendet werden.

Als "Amine" für die Herstellung von Amiden seien genannte: Monoethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Ammoniak etc..

Die Fettalkohole können durch Reduktion der Säuregruppe der modifizierten Fettsäuren oder durch katalytische Hydrierung der Ester der modifizierten Fettsäuren hergestellt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Fettstoffen, die der Hydrierung entstammen, handelte es sich um partiell oder vollständig hydrierte Derivate ungesättigter, in der Natur vorkommender Fettsäuren wie Palmitolein-, Öl-, Linolen, Ricinol- und Erucasäure bzw. Gemische dieser Fettsäuren. Fettstoffe dieser Art können nicht nur über chemische Reaktion, sondern auch über physikalische Trennverfahren wie Umnetztrennung oder Ausfrieren aus natürlich vorkommenden Fettsäuregemischen bzw. Fettsäureestergemischen gewonnen werden, die naturgemäß hohe Anteile gesättigter Fettsäuren enthalten wie z.B. tierische Fette oder Palmöl. Als Beispiele seien genannt: Palmitinsäure, Palmitinsäuremethylester, Palmitinsäuretriglycerid, Palmitoylalkohol, Palmitinsäuremonoethanolamid, Elaidinsäure, Elaidinsäuremethylester, Stearinsäure, Stearinsäuremethylester, Stearylalkohol, Stearinsäurestearylest r, 12-Hydroxystearinsäuremethylester, 12-Hydroxystearylalkohol, gehärtetes Ricinusöl, Behensäuremethylester.

Die Herstellung der modifizierten Fettstoffe kann entweder aus den modifizierten Fettsäuren erfolgen oder durch Modifizierung entsprechender Fettstoffe.

Üblicherweise werden kommerziell verfügbare, technische Gemische verwendet, die neben den oben beschriebenen modifizierten Fettstoffen noch andere, dem Fachmann bekannten Nebenbestandteile wie kurzkettige, ungeradkettige, verzweigte und funktionelle Gruppen enthaltende Fettsäuren bzw. deren Derivate enthalten. Zum Teil sind die Nebenbestandteile nicht bekannt und können je nach Art der Modifizierung und des Ausgangsmaterials bis zu 50 Gew.-% ausmachen.

Die modifizierten Fettstoffe können sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs sein.

Als Beispiele seien folgende Produkte der Henkel KGaA genannt: Edenor ME ST 1 (Stearinsäure/Palmitinsäuregemisch), Edenor FHTi (Stearinsäure technisch), Edenor C 16 92-94 (Palmitinsäure), Edenor C 18 98-100 (Stearinsäure), Edenor C 22 85 R (Behensäure), Edenor ME AS 16

(Palmitinsäuremethylester), Edenor Me Ti (Stearinsäuremethylester technisch), Lorol C 18 (Stearylalkohol), Stenol 1822 A (Behenylalkohol), Stenol 16-18 (Palmityl-/Stearylalkohol), Edenor NHTi (Stearinsäuretriglycerid).

Als Beispiele seien folgende Produkte der Unichema genannt: Uniwax 1750 (Stearinsäureamid), Uniwax 1760 (Ethylenbisstearamid), Estol 1482 (Methylstearat), Estol CEP (Cetylpalmitat), Estol MEP (Methylpalmitat), Prifac 5902 (partiell hydrierte Talgfettsäure), Prifac 2981 (Stearinsäure), und Pristerene 4913 (Palmitin-/Stearinsäuretriglycerid).

Als Gemische kommerziell verfügbarer Produkte seien genannt: eine Mischung von Pristerene 4913 und Priolube 1451 oder Edenor FHTi und Estol CEP.

Die Fettstoffe sind weitgehend gesättigt oder enthalten trans-Doppelbindungen: Sie enthalten C-C-Doppelbindungen in einer Konzentration, die einer Jodzahl von weniger als 100, insbesondere weniger als 75 und vor allem weniger als 50 entspricht.

Um die Klebeeigenschaften und/oder die Rheologie der Klebstoffe zu verbessern, können bis zu 100% und vorzugsweise bis zu 50% bezogen auf das feste Wachs und abhängig von der Art der verwendeten Polymere auch nicht erfindungsgemäße Weichmacher mitverwendet werden, wie sie z.B. in der WO 96/06897 beschrieben sind. Als Beispiele seien flüssige Fettsäureester wie Methyllaurat, Isopropylmyristat, Octylcaprylat, epoxydierte Fettstoffe wie epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, Epoxystearinsäuremethylester, Diepoxystearinsäuremethylester, Epoxystearinsäure-2-ethylhexylester, Vernoniaöl, epoxidiertes Palmkernöl, Ester des Glycerins wie z.B. Triacetin, Capryl/Caprinsäuretriglycerid, Rapsöl, Sojaöl und Ricinusöl genannt. Aber auch gängige, dem Fachmann bekannte petrochemisch basierte Weichmacher wie Phthalsäureester, Monophenylglykol, Adipinsäureester, Chlorparaffine, polymere Weichmacher, Benzoesäureester, Trimellithsäureester und Zitronensäureester können zusätzlich eingesetzt werden.

Die zusätzlich verwendeten flüssigen Weichmacher können sowohl der Harzschmelze als auch vorzugsweise der fertigen Klebstoffformulierung zugegeben werden.

Wichtig ist jedoch, daß die Mischung aus Wachs und zusätzlichem Weichmacher ebenfalls einen Erweichungspunkt von mindestens 15°C und vorzugsweise mindestens 20°C besitzt.

Mit Kolophonium-Harz werden zusammenfassend Balsam-, Wurzel- und Tall-Harze bezeichnet. Es handelt sich dabei um Harze pflanzlicher Herkunft, die als komplexe Gemische von sogenannten Harzsäuren vorliegen. Solche natürlichen Harzsäuregemische bestehen im wesentlichen aus speziellen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel  $C_{20}H_{30}O_2$ , z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure u.a. gegebenenfalls mit geringen Anteilen an hydrierten, dehydrierten oder oxidierten Harzsäuren sowie sogenannten Neutralstoffen, wie Fettsäureestern, Terpenen, Terpenalkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Neben dem Kolophonium-Harz selbst sind auch chemisch veränderte oder modifizierte Kolophoniumharze mit einem Erweichungsbereich bzw. Schmelzpunkt zwischen 15 und 130 °C als klebrigmachende Harze geeignet. Hierbei handelt es sich insbesondere um Derivate von Kolophonium, die erhalten werden durch Isomerisierung, Dimerisierung, Polymerisierung, Disproportionierung oder Hydrierung und/oder durch homogene oder gemischte Veresterung mit ein-, zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit u.a. sowie durch Veresterung von Harzsäurederivaten, wie z.B. Ester des Hydroabietylalkohols mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Auch mit Paraformaldehyd modifizierte Kolophoniumharze sind brauchbar.

Vorzugsweise hat das Kolophonium-Harz bzw. seine Derivate einen Erweichungsbereich von 15 bis 130 °C, insbesondere von 15 bis 95 °C (ring and

ball)). Bevorzugte Harze sind bei Raumtemperatur mittel- bis hochviskose Flüssigkeiten oder bis zu 120 °C schmelzende Festkörper.

Hohe Anfangsklebrigkeit und Kohäsion der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionsklebstoffe läßt sich vor allem erreichen mit Harzzubereitungen aus Harzen, die selbst fest sind und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich zwischen 50 bis 130 °C aufweisen. Harzzubereitungen aus Harzen, die bei Raumtemperatur selbst flüssig sind oder einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt zwischen 25 bis 50 °C aufweisen, ergeben weichere Dispersionsklebstoffe mit zwar guter Anfangsklebrigkeit, aber geringerer Kohäsion. Erfindungsgemäß können durch entsprechende Auswahl der Harze oder durch Abmischung von Harzen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich Harzzubereitungen hergestellt werden, mit denen sich die Klebrigkeits- und Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Dispersionsklebstoffe gezielt einstellen lassen.

Anstelle oder bevorzugt zusätzlich zu den Kolophonium-Harzen können auch noch andere Tackifier verwendet werden, vor allem Kohlenwasserstoff- oder Phenolharze bzw. Terpenphenolharze. Diese Harze können allein oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden, bevorzugt werden sie mit einem in einem Gewichtsanteil von 0 bis 80, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-% neben den Kolophoniumharzen eingesetzt.

Wenn im folgenden Text von "Harzen" die Rede ist, so ist zumindest eines der oben beschriebenen Harze gemeint.

Nach der Lehre dieser Erfindung ergeben Harzzubereitungen, bei denen das Harz : Wachs-Verhältnis so hoch wie möglich liegt und sich innerhalb eines Temperaturbereiches von 20 bis 100 °C gerade noch eine verfahrenstechnisch handhabbare, pump- und mischbare Viskosität ergibt, bei gleichem Mengenanteil in den daraus hergestellten Dispersionsklebstoffen eine höhere Anfangsklebrigkeit und Kohäsion im Vergleich zu Harzzubereitungen mit niedrigerem Harz : Wachs-Verhältnis. Niedrigere Harz : Wachs-Verhältnisse liefern Harzzubereitungen mit



niedrigerer Viskosität und ergeben weichere Dispersionsklebstoffe mit geringerer Anfangsklebrigkeit und Kohäsion, aber mit längerer, offener Zeit. Grundsätzlich geeignet sind Zusammensetzungen aus 5 bis 50, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% an mindestens einem Wachs und 95 bis 50, insbesondere 80 bis 90 Gew.-% an mindestens einem Harz, bezogen auf die Mischung aus Wachsen und Harzen. Die jeweils am besten geeigneten Harz : Wachs-Verhältnisse hängen von der Art der Harze und Wachse, von der gewünschten Viskosität der Harzzubereitung und von den gewünschten Eigenschaften des Dispersionsklebstoffs ab. Sie lassen sich auf einfache Weise durch Versuche bestimmen.

Die erfindungsgemäße Mischung kann auch Hilfsstoffe enthalten, z.B. um die Viskosität der Harzlösung zu senken oder um die Verträglichkeit mit der Polymerdispersion zu verbessern.

Nach der Lehre dieser Erfindung nimmt die in einem Dispersionsklebstoff erreichbare Anfangsklebrigkeit und Kohäsion bei gleichem Harz : Wachs-Verhältnis mit der Menge der eingearbeiteten Harzzubereitung zu, sofern es sich um Harzzubereitungen handelt, deren Eigenklebrigkeit und Eigenkohäsion über der der nicht mit der Harzzubereitung versetzten Klebstoffzubereitung liegt. Geeignet im Sinne der Erfindung sind Mengenanteile der Harzzubereitung im Dispersionsklebstoff von 5 bis 60 %, wobei Mengenanteile von 10 bis 25 % bevorzugt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Harzzubereitungen (= Mischung aus Harz und Wachs) erfolgt in der Weise, daß das Wachs in einem beheizbaren Mischbehälter vorgelegt und auf eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt 60 bis 120 °C, erwärmt wird. Unter Rühren werden die Harze portionsweise zugegeben und eingemischt, bis eine transparente Mischung entsteht. Die resultierende Zubereitung kann anschließend noch ca. 30 Minuten bis zu mehreren Stunden unter Rühren auf ca. 100 °C erwärmt werden, um gegebenenfalls über einen Kühler flüchtige Inhaltsstoffe, z.B. Terpene, aus den Kolophoniumharzen, abzutrennen. Zweckmäßigerweise wird das feste Wachs

gemeinsam mit dem Harz in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, auf 60 bis 90 °C erwärmt und so lange gerührt, bis eine transparente Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird die fertig gemischte, homogene Harzzubereitung unter Rühren auf 20 bis 95 °C, bevorzugt auf 75 bis 85 °C erwärmt bzw. abgekühlt, dann in diesem Temperaturbereich sofort weiterverarbeitet oder zwischengelagert. Die fertige, flüssige Harzzubereitung kann also direkt in die in einem anderen Mischer vorgelegte Polymerdispersion bzw. Mischung der übrigen Klebstoffbestandteil eingemischt werden. Sie kann jedoch auch abgekühlt und vor der Eindispersierung wiedererwärmt werden oder bei einer Temperatur zwischengelagert werden, bei der sie in flüssigem, förderfähigem Zustand verbleibt.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Harzzubereitung eine homogene Mischung, was an ihrer Transparenz zu erkennen ist.

Erfindungsgemäß wurden Harzzubereitungen gefunden, die innerhalb erfindungsgemäßer Mengenbereiche den gestellten Anforderungen in hohem Maße gerecht werden. Sie sind homogen flüssig und können innerhalb in einem Temperaturbereiches von 20 bis 95 °C in eine für die Handhabung erforderlich Viskosität gebracht werden. Die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen lassen sich sehr gut in Dispersionszubereitungen einarbeiten und führen überraschend zu sehr variabel einstellbaren Anfangsklebrigkeiten der damit hergestellten Dispersionsklebstoffe. Eine negative Wirkung auf die damit verklebten Beläge ist nicht erkennbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten, flüssigen Trägermedien weisen keinen meßbaren Dampfdruck auf, so daß sich die VOC-Emissionen der Harzzubereitung im wesentlichen auf die Eigenemissionen der verwendeten Harze beschränken. Die damit hergestellten Dispersionsklebstoffe zeigen im Vergleich zu nach bekannten Verfahren hergestellten Klebstoffen einen deutlich geringeren Geruch

sowohl in der Anfangsphase als auch in der Langzeitphase. Sie entsprechen damit in hohem Maße den Anforderungen eines integrierten Arbeits-, Umwelt- und Verbraucherschutzes. Aufgrund ihres gesteigerten Anteils an nachwachsenden, biologisch abbaubaren Bestandteilen sind sie auch in erhöhtem Maße umweltverträglich.

Die erfindungsgemäße Harzzubereitung zeichnet sich durch eine geringe Viskosität bei 70 °C aus. Sie liegt unter 3, vorzugsweise unter 2,5 Pas für eine Mischung aus 80 Gew.-% Kolophonium-Harz und 20 Gew.-% Wachs (gemessen nach Brookfield (BT Spindel 4, 20 Upm)). Dieser überraschende Effekt kann unterschiedlich genutzt werden, z.B. um die Harz-Konzentration zu erhöhen oder um die Verarbeitungs-Temperatur zu senken. Auch auf die Rheologie des Klebstoffes gibt es Auswirkungen: Die Dispersion läßt sich leichter verstreichen.

Die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen können zur Herstellung harzhaltiger Polymerdispersionen bzw. harzhaltiger wäßriger Dispersions-Klebstoff verwendet werden. Als dafür geeignet haben sich Polymerdispersionen an sich bekannter Art erwiesen, die bei Temperaturen von 20 bis 70 °C eine ausreichende Scherstabilität aufweisen, z.B. wäßrige Dispersionen von Homo-, Co- und insbesondere Blockcopolymeren auf Basis von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid, Ethylen, Styrol, Butadien u.ä. sowie Gemische solcher Polymerdispersionen. Diese Aufzählung dient nur als Beispiel; die grundsätzliche Eignung anderer Polymerdispersionen läßt sich durch einfache Laborversuche ermitteln. Bevorzugt sind Homo- und Copolymere des Vinylacetats, insbesondere mit Ethylen oder Homo- und Copolymere von Acrylaten mit 1 bis 22 C-Atomen in der Alkohol-Komponente, insbesondere mit Styrol oder Acrylnitril.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Harzzubereitungen in Dispersionsklebstoffe kann auf unterschiedliche, dem Fachmann geläufige Weisen erfolgen, so wie das schon bisher mit bekannten Harzzubereitungen praktiziert

wird. Im einfachsten Fall wird dazu die Polymerdispersion, gegebenenfalls versehen mit Dispergier- und Entschäumungsmitteln sowie anderen Zusatzmitteln und Füllstoffen, vorgelegt und die flüssige Harzzubereitung portionsw is eindispersiert. Sowohl die vorgelegte Dispersionszubereitung als auch die Harzzubereitung kann bei der Eindispersierung in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 95, bevorzugt 50 bis 85 °C vorliegen. Die jeweils optimalen Einarbeitungstemperaturen sind abhängig von der Temperaturstabilität der Dispersionszubereitung und der Viskosität der Harzzubereitung. Die Dispersierung wird solange durchgeführt, bis eine homogene Klebstoffzubereitung vorliegt. Der Fachmann für Dispersionsklebstoffe ist mit dieser Arbeitsweise vertraut.

Vorzugsweise wird die noch harzfreie Dispersionszubereitung in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt und auf 20 bis 95 °C erwärmt. Dann wird unter Rühren die flüssige Harzzubereitung mit einer Temperatur von 20 bis 95 °C zugegeben und so lange eindispersiert, bis eine homogene Klebstoffzubereitung entstanden ist.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffe aus:

- a) 5 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Harzzubereitung und
- b) 40 bis 95 Gew.-% wäßrigen Polymerdispersionen bzw. -emulsionen an sich bekannter Art, gegebenenfalls enthaltend zusätzliche Dispergiermittel, Entschäumungsmittel, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel, Stellmittel, Additive und Füllstoffe ebenfalls an sich bekannter Art.

Besonders bevorzugt sind wäßrige Klebstoff-Dispersionen auf der Basis von Polyacrylaten, enthaltend die erfindungsgemäße Zubereitung aus Kolophonium und Fettstoffe. Sie eignen sich besonders zum Verkleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen im Innenraum.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe zeichnen sich durch eine hohe Naßklebkraft, gute Verstreichbarkeit, sehr geringe Emission und vor allem durch Geruchsarmut aus.

**Beispi I****I. Bestimmung der Erweichungspunkte der Wachse bzw. Wachsmischungen**

Komponenten	Gew. %	Erweichungs- punkt (°C)
Palmitin-/Stearinsäuremethylester (ca. 50:50) techn.	100	27,1
Palmitin-/Stearinsäuremethylester (ca. 50:50) techn.	90	25,5
Epoxidierter Fettsäuremethylester	10	
Palmitin-/Stearinsäuremethylester (ca. 50:50) techn.	70	22,3
Epoxidierter Fettsäuremethylester	30	
Palmitin-/Stearinsäuremethylester (ca. 50:50) techn.	70	21,5
Dibutylphthalat	30	
Palmitin-/Stearinsäuremethylester (ca. 50:50) techn.	70	21,4
Rapsmethylester	30	
Stearylalkohol	100	57,0
Stearylalkohol	70	52,5
Epoxidierter Fettsäuremethylester	30	
Stearylalkohol	50	50,3
Epoxidierter Fettsäuremethylester	50	
Gehärteter Rindertalg	100	50,0
Gehärteter Rindertalg	33	43,5
Diocyladipat	77	
Bienenwachs	100	62,6
Polyethylenglykol	100	51,6
Carnaubawachs	100	80,5
Myristinsäure	50	48,9
Epoxidiertes Sojaöl	50	
Myristinsäure	100	53,3

Komponenten	Gew. %	Erweichungs- punkt (°C)
Bienenwachs	75	58,9
Sonnenblumenölfettsäuremethylester	25	
Paraffinwachs	100	59,3
Paraffinwachs	50	52,8
Diocyladipat	50	
Paraffinwachs	30	47,8
Rapsmethylester	70	
Polyethylenwachs	50	48,3
Epoxidierter Fettsäuremethylester	50	
Carnaubawachs	70	76,7
Diocyladipat	30	
Carnaubawachs	70	77,8
Epoxidierter Fettsäuremethylester	30	

## II. Herstellung und Eigenschaften der Harzlösungen

Die Harzlösung wurde in einem beheizbaren Rührkessel hergestellt. Dazu wurden Harz und Fettsäureester im angegebenen Gewichts-Verhältnis vorgelegt und bei einer Temperatur von 80 °C solange gerührt, bis eine transparente Lösung erhalten wurde (ca. 1,5 Std.).

Harzlösung 1: 80 % Balsamharz  
(HL 1) 20 % Myristinsäuremethylester

Harzlösung 2: 80 % Balsamharz  
(HL 2) 20 % Tallfettsäurebutylester

Harzlösung 3: 80 % Balsamharz  
(HL 3) 20 % Palmitin-/Stearinsäuremethylester

(im Gewichtsverhältnis von ca. 50/50)

**Tabelle II: Eigenschaften der Harzlösung**

	HL 1	HL 2	HL3
Viskosität (mPas)	2 900	3 100	1 200
Geruch	3,5	4,5	3,5

Anmerkungen: Die Eigenschaften wurden folgendermaßen festgestellt:

1. Viskositätsmessung: Brookfield HBT, Spindel 4, 20 Upm, 70 °C
2. Geruchsprüfung: Es werden ca. 50 g Harzlösung in eine 250 ml-Schraubdeckelglas gefüllt und 3 Tage geschlossen bei 23 °C gelagert. Sodann beurteilen mindestens 5 Probanden den Geruch der Probe nach folgender Skala:
  - 1 – geruchlos
  - 2 - wahrnehmbar
  - 3 - erträglich
  - 4 - belästigend
  - 5 - unerträglich

### III. Verwendung der Harzlösungen zur Herstellung von Klebstoffen

Die ca. 80 °C warmen Harzlösungen wurden bei 20 °C in eine wäßrige Dispersion folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) im Laufe von 30 min unter kräftigem Rühren zugemischt.

	Klebstoffe 1-3	Klebstoff 4
Acrylat-Copolymer-Dispersion	25	25
Dispergierhilfsmittel/Emulgatoren	2	2
Konservierungsmittel	0,1	0,1
Entschäumungsmittel	0,1	0,5
Füllstoff (CaCO <sub>3</sub> )	50	49
Harzlösung	17	17
Wasser	5,3	5,3
Epoxidierter Fettsäuremethylester	0	1

Bei der Acrylat-Copolymer-Dispersion handelt es sich um eine handelsübliche 60 %ig wäßrige Dispersion eines Copolymeren aus im wesentlichen Acrylsäurebutylester und weniger als 15 % Acrylnitril der Fa. BASF.

Die Klebstoffe wurden untersucht. Die Meßergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

**Tabelle III: Klebstoff-Eigenschaften**

	Klebstoff 1 mit HL 1	Klebstoff 2 mit HL 2	Klebstoff 4 mit HL 3	Klebstoff 3 mit HL 3
Viskosität [Pas]	21,9	20,7	21,5	20,9
Naßklebkraft [N/cm]				
nach 10 min ablüften	5,0	6,25	7,5	6,5
15 min ablüften	5,5	6,25	7,5	6,5
20 min ablüften	3,5	6,25	8,8	7,0
offene Zeit [min]	15	25	25	25
Geruch:				
Klebstoff, naß	3,2	4,0	3,2	3,2
Klebstoff, trocken	2,8	4,0	2,5	2,4
Raumluftbelastung [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	> 600	< 300	< 300	< 300

**Anmerkungen:**

**1. Viskosität:**

Die Prüfungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

Brookfield HBT, Spindel 4, 20 Upm, 23 °C

**2. Naßklebkraft:**

Der Klebstoff wird mit einem gezahnten Spachtel auf eine mit zementärer Ausgleichsmasse beschichtete Spanplatte aufgetragen (ca. 350 g/m<sup>2</sup>). Nach unterschiedlicher Ablüftezeit werden 5 cm breite Streifen eines Teppichbodens mit textiler Rückenausstattung in das Klebstoffbett eingelegt und angerieben. Nach 5 Minuten werden die Streifen mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/sec senkrecht abgezogen und die Abzugskraft mit einer Federwaage bestimmt.



3. Offene Zeit: Die offene Zeit ist die Zeitspanne, die ein Klebstoff maximal abblühen darf.  
Das Ende der offenen Zeit des Klebstoffs ist erreicht, wenn die Rückseite eines Textilbelagsstreifens mit Schaumrücken weniger als 30 % benetzt wird.
4. Geruch naß: Siehe Geruchsprüfung Harzlösung.
5. Geruch trocken: Auf eine Glasplatte (5 x 10 cm) wird mit einem Raker in ca. 200 µm dicker Klebstofffilm aufgetragen und 24 h bei 23 °C/50 % relativer Feuchte getrocknet.  
Dann wird die Glasplatte in ein 500 ml-Schraubdeckelglas überführt und 3 Tage bei 23 °C gelagert. Die Beurteilung erfolgt wie bei Prüfung der Harzlösungen.
6. Raumluftbelastung: Die zu erwartende Raumluftbelastung wird in einer Modellprüfkammer bestimmt. Dazu werden 300 g/m<sup>2</sup> Klebstoff auf eine Glasplatte mit gezahntem Spachtel aufgetragen und in eine Prüfkammer eingelagert.  
  
Nach 10 Tagen Lagerung unter folgenden Bedingungen: 23 °C, 50 % rel. Feuchte, 0,5 Luftwechsel pro Stunde und 0,4 m<sup>2</sup> Probe je m<sup>3</sup> Luftraum, wird eine Probe der Luft auf flüchtige organische Verbindungen untersucht und als TVOC-Gehalt (= Summe flüchtiger organischer Verbindungen) in µg/m<sup>3</sup> angegeben.
7. Jodzahl: Die Jodzahl nach Kaufmann wird gemäß DGF Methode C-V 11b bestimmt. Die Jodzahl nach Wijs wird gemäß DGF Methode C-V 11 d (ISO 3961) bestimmt.
8. Transparenz: Die Mischung wird in eine Petri-Schale gegossen und bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von 5 mm visuell begutachtet. Sie muß klar aussehen und frei von Schlieren und Fettaugen sein.

#### 9. Erweichungs-

punkte:

M thode (ring and ball modifiziert): In einem 25 ml Becherglas (Durchmesser 30 mm, Höhe 48 mm) werden 20 ml des Wachses bzw. der Wachsmischung eingefüllt und im Eisbad auf ca. 10°C abgekühlt. Auf die f ste Mischung wird eine kalte Stahlkugel (Gewicht 32,2 g, Durchmesser 19 mm) gelegt und die Mischung langsam erwärmt. Als Erweichungspunkt ist die Temperatur definiert, bei der die Stahlkugel zu Boden fällt.

#### IV. Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Harzlösung (HL 3) und ein damit hergestellter Dispersions-Klebstoff für Fußbodenb läg anwendungstechnisch mit den bekannten Klebstoffen zumindest vergleichbar und zusätzlich sehr geruchsarm ist. Setzt man zusätzlich noch einen flüssigen Weichweicher wie z.B einen epoxidierten Fettsäuremethylester zu, so verbessert sich die Naßklebkraft deutlich, ohne das der Geruch oder der Gehalt an VOC negativ beeinflußt wird.

Eine vergleichbare Steigerung der Naßklebkraft ist auch durch Zusatz nicht epoxidierter Fettsäureester, z.B. Palmitinsäuremethylester zu erreichen. Jedoch nimmt die Kohäsion des Klebstoffes dadurch stark ab, was an Scherversuchen leicht zu sehen ist. Für den Klebstoffanwender bedeutet dies, daß mit einem so weichen Klebstoff störrische Bodenbeläge nicht zu kl ben sind. Der Einsatz epoxidierter Fettsäureester, insbesondere Epoxystearinsäuremethylester, beeinträchtigt die Kohäsion des Klebstoffs überraschenderweise nicht. Epoxidierte Fettsäureester sind mit Balsamharz und nicht epoxidierten Fettsäureestern verträglich und können daher auch direkt der Harzmischung in Mengen von bis zu 15 %, bevorzugt bis zu 6 % anstelle nicht epoxidierter Fettsäureester zugegeben werden. Dies vereinfacht die Produktion des Klebstoffs.

**Patentanprüche**

1. Mischung aus mindestens einem Kolophonium-Harz und/oder seinen Derivaten mit mindestens einem Wachs, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse einzeln oder im Gemisch miteinander bei 15 °C, insbesondere bei 20 °C fest sind.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse weniger an C-C-Doppelbindungen enthalten, als den Jodzahlen 100, insbesondere 75 und vor allem 50 entspricht.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse Fettstoffe sind, die auf geradkettigen unveränderten, modifizierten und/oder derivatisierten Fettsäuren mit mehr als 6 C-Atomen, insbesondere mit 8 bis 22 C-Atomen basieren.
4. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren durch Hydrierung von Fettsäuren erhältlich sind.
5. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren durch Veresterung, Amidierung oder Reduktion der Säure-Gruppe derivatisiert wurde, insbesondere durch Veresterung mit ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, bzw. durch Amidierung mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen mit 1 bis 22 C-Atomen.
6. Mischung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich nicht feste Weichmacher 0 bis zu 100%, vorzugsweise bis zu 50%, bezogen auf das feste Wachs, eingesetzt werden.

7. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität von unter 3 Pas, insbesondere unter 2,5 Pas bei 70 °C nach Brookfield hat, wenn sie aus 80 Gew.-% Kolophonium-Harz und 20 Gew.-% Wachsen zusammengesetzt ist.
8. Mischung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch ihre Zusammensetzung aus
  - A) 5 bis 50 Gew.-% an mindestens einem Wachs,
  - B) 95 bis 50 Gew.-% an mindestens einem Harz, bezogen auf die Mischung aus Wachsen und Harzen.
9. Herstellung der Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kolophonium-Harz und mindestens ein festes Wachs, insbesondere mindestens einen festen Fettstoff bei mindestens 40 °C solange rührt, bis eine transparente Lösung entsteht.
10. Verwendung der Mischung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei der Herstellung von wäßrigen Klebstoffdispersionen, insbesondere auf der Basis von Homo- oder Copolymeren des Vinylacetats, insbesondere mit Ethylen, oder Homo- oder Copolymeren von Acrylaten mit 1 bis 22 C-Atomen in der Alkohol-Komponente, insbesondere mit Styrol oder Acrylnitril.
11. Wäßrige Klebstoff-Dispersion auf der Basis von Polyacrylaten, enthaltend Kolophonium und Fettstoffe nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.
12. Wäßrige Klebstoff-Dispersion nach Anspruch 11 zum Verkleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen im Innenraum.

PCT/EP 99/04580

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J193/04 C08L93/04 C09J191/06 C08L91/06 C09J125/14  
 C09J131/04 C09J133/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 31 849 A (HENKEL KGAA) 7 March 1996 (1996-03-07) cited in the application page 2, line 56 -page 3, line 32 example E page 3, line 33-44 ---	1-12
A	WO 97 40117 A (UZIN UTZ AKTIENGESELLSCHAFT ;KRIEGER ROLAND (DE)) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application claims ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19 October 1994 (1994-10-19) claims ---	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04580

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 221 461 A (BASF AG) 13 May 1987 (1987-05-13) column 2, line 4 -column 4, line 4 ---	
A	US 4 654 388 A (LOFGREN PER-ERIK) 31 March 1987 (1987-03-31) column 2, line 25 -column 3, line 5 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04580

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19531849 A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
		CA 2229216 A	27-02-1997
		WO 9707173 A	27-02-1997
		EP 0843710 A	27-05-1998
		AT 180820 T	15-06-1999
		AU 688382 B	12-03-1998
		AU 7813294 A	08-05-1995
		CA 2174502 A	27-04-1995
		CA 2198773 A	07-03-1996
		CN 1133606 A	16-10-1996
		CZ 9601134 A	17-07-1996
		DE 59506114 D	08-07-1999
		WO 9511284 A	27-04-1995
		WO 9606897 A	07-03-1996
		EP 0724613 A	07-08-1996
		EP 0778870 A	18-06-1997
		EP 0897965 A	24-02-1999
		HU 74048 A	28-10-1996
		JP 10505373 T	26-05-1998
		JP 9504045 T	22-04-1997
		PL 314104 A	19-08-1996
		SK 25796 A	09-07-1997
WO 9740117 A	30-10-1997	AT 182170 T	15-07-1999
		CZ 9704094 A	15-07-1998
		DE 19716876 A	06-11-1997
		DE 59700256 D	19-08-1999
		EP 0832165 A	01-04-1998
		JP 10511427 T	04-11-1998
		PL 324215 A	11-05-1998
		US 5935312 A	10-08-1999
EP 0620243 A	19-10-1994	DE 4312303 A	20-10-1994
		US 5534571 A	09-07-1996
EP 0221461 A	13-05-1987	DE 3538983 A	14-05-1987
		AT 65254 T	15-08-1991
		AU 6459186 A	07-05-1987
		CA 1296120 A	18-02-1992
		JP 7045647 B	17-05-1995
		JP 62106976 A	18-05-1987
		US 4731402 A	15-03-1988
US 4654388 A	31-03-1987	DK 396084 A	18-02-1986

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J193/04 C08L93/04 C09J191/06 C08L91/06 C09J125/14  
C09J131/04 C09J133/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 31 849 A (HENKEL KGAA) 7. März 1996 (1996-03-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 56 -Seite 3, Zeile 32 Beispiel E Seite 3, Zeile 33-44 ---	1-12
A	WO 97 40117 A (UZIN UTZ AKTIENGESELLSCHAFT ;KRIEGER ROLAND (DE)) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) Ansprüche ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 221 461 A (BASF AG) 13. Mai 1987 (1987-05-13) Spalte 2, Zeile 4 -Spalte 4, Zeile 4 ---	
A	US 4 654 388 A (LOFGREN PER-ERIK) 31. März 1987 (1987-03-31) Spalte 2, Zeile 25 -Spalte 3, Zeile 5 -----	

# INTERNATIONALE RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04580

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19531849 A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
		CA 2229216 A	27-02-1997
		WO 9707173 A	27-02-1997
		EP 0843710 A	27-05-1998
		AT 180820 T	15-06-1999
		AU 688382 B	12-03-1998
		AU 7813294 A	08-05-1995
		CA 2174502 A	27-04-1995
		CA 2198773 A	07-03-1996
		CN 1133606 A	16-10-1996
		CZ 9601134 A	17-07-1996
		DE 59506114 D	08-07-1999
		WO 9511284 A	27-04-1995
		WO 9606897 A	07-03-1996
		EP 0724613 A	07-08-1996
		EP 0778870 A	18-06-1997
		EP 0897965 A	24-02-1999
		HU 74048 A	28-10-1996
		JP 10505373 T	26-05-1998
		JP 9504045 T	22-04-1997
		PL 314104 A	19-08-1996
		SK 25796 A	09-07-1997
WO 9740117 A	30-10-1997	AT 182170 T	15-07-1999
		CZ 9704094 A	15-07-1998
		DE 19716876 A	06-11-1997
		DE 59700256 D	19-08-1999
		EP 0832165 A	01-04-1998
		JP 10511427 T	04-11-1998
		PL 324215 A	11-05-1998
		US 5935312 A	10-08-1999
EP 0620243 A	19-10-1994	DE 4312303 A	20-10-1994
		US 5534571 A	09-07-1996
EP 0221461 A	13-05-1987	DE 3538983 A	14-05-1987
		AT 65254 T	15-08-1991
		AU 6459186 A	07-05-1987
		CA 1296120 A	18-02-1992
		JP 7045647 B	17-05-1995
		JP 62106976 A	18-05-1987
		US 4731402 A	15-03-1988
US 4654388 A	31-03-1987	DK 396084 A	18-02-1986